

LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

PŘÍSTROJ PRO KONTINUÁLNÍ MĚŘENÍ ROZTAŽNOSTI POLYMERNÍCH FÓLIÍ

TOMÁŠ BARTOVSKÝ^a a LIDMILA BARTOVSKÁ^b

^aÚstav fyziky a měřicí techniky, ^bÚstav fyzikální chemie, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6, e-mail: bartovsl@vscht.cz

Došlo dne 30.IX.1999

Klíčová slova: roztažnost, polymerní fólie, botnání

1. Úvod

V rámci studia sorpčních vlastností polymerních materiálů, používaných při membránových separačních procesech, byl vyvinut přístroj pro sledování jejich roztažnosti v kapalinách. Tento přístroj, umožňující kontinuálně měřit rozměry vzorku polymerní fólie, ponořeného v kapalině, byl testován měřením roztažnosti izotropních i anizotropních materiálů v aromatických, lineárních alifatických a alicyklických uhlovodících, v alkoholech a ve směsích uhlovodíků nebo ve směsích uhlovodík + alkohol. Z údajů o změnách lineárních rozměrů lze za určitých předpokladů získat informace o objemovém botnání. Obvykle používané metody pro sledování botnání polymerů¹⁻³ nebývají kontinuální a jejich použití pro tenké fólie, zvláště z materiálů málo botnajících, může být problematické⁴.

2. Popis přístroje

Základem přístroje, jehož blokové schéma je uvedeno na obr. 1, je plochá nádoba pro kapalinu, v níž vzorek botná. Řez měřicí kyvetou ukazuje obr. 2. Nádobka má teflonový rám

a skleněné dno, aby bylo možno optickými prostředky snímat vnější obrysy vzorku, seshora je kryta skleněnou deskou, jejímž úkolem je snížit rychlost odpařování kapaliny. To je významné především u směsí, jejichž složky mají rozdílnou tenzi par.

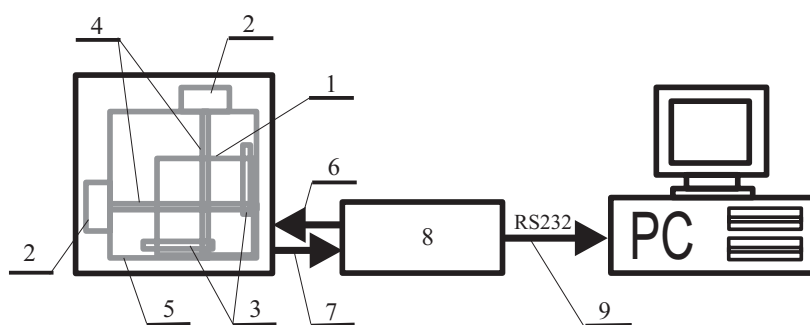
Vzorek, jehož tvar je patrný z obr. 3, je do kyvety přístroje vkládán v drátěné mřížce, která dovoluje roztahování měřené fólie ve všech směrech, ale brání jejímu kroucení, k němuž dochází nerovnoměrnou změnou objemu v různých částech fólie, především na horní a spodní straně. Nerovnoměrné botnání může být způsobeno buď nehomogenitou vzorku nebo různou dobou kontaktu kapaliny s povrchem fólie, přičemž se rozdíl okamžiku smočení různých částí povrchu nemusí výrazně projevit v celkové změně rozměru, ale může způsobit kroucení.

Vnitřní rozměry nádoby jsou 80×80 mm. Vzhledem k tomu, že část vnitřního prostoru zaujímá drátěná mřížka, mohou být největší rozměry vzorku po nabotnění přibližně 75×75 mm. Východí rozměry vzorku je pak nutno volit podle roztažnosti materiálu – při zkušebních měřeních byly počáteční rozměry 50×50 mm.

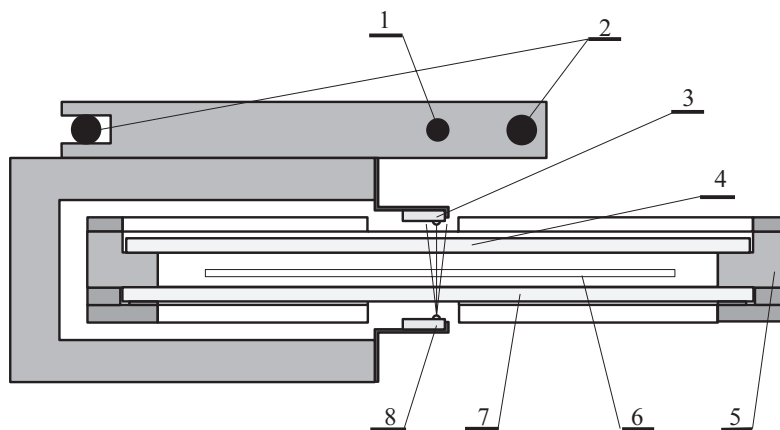
Pro zvýšení spolehlivosti snímání konce fólie optickým čidlem se na okraje fólie připevňuje lehká značka z tenkého plechu (tloušťka 50 μm). Způsob připevnění je patrný z obr. 4. V případech, kdy je fólie méně průhledná nebo je rozdíl indexu lomu fólie a kapaliny výrazný, je optické čidlo schopno zjistit okraj fólie přímo. U průhledné fólie s indexem lomu blízkým indexu lomu kapaliny jsou koncové značky nezbytné.

Okraj fólie se snímá optickým systémem s fototranzistorem a světelnou diodou (LED). LED je zdrojem světla a přerušení paprsku mezi LED a fototranzistorem indikuje okraj vzorku (značky). Nosič fototranzistoru a LED ve tvaru ležatého U se pohybuje po vodicích tyčích, přičemž pohon zajišťuje šroub poháněný krokovým motorkem. Stoupání šroubu a úhlový krok motorku určují výsledný lineární krok, který činí 0,0125 mm. Tato hodnota je rozhodující pro přesnost měření.

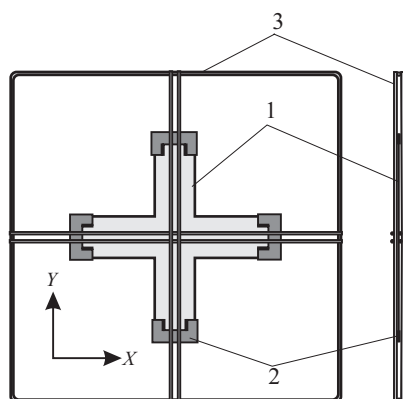
Krokový motorek je řízen jednočipovým mikropočítačem. Základní poloha obou snímačů je určena koncovými kontakty. Ze základní polohy se oba snímače postupně pohybují napříč nádobkou. Nejprve se pohybuje snímač v jednom směru; když



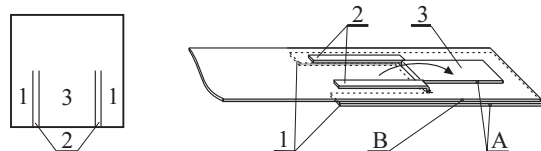
Obr. 1. **Blokové schéma měřicího řetězce:** 1 – kyveta (vnitřní rozměry 80×80 mm), 2 – krokové motorky, 3 – fotosnímače, 4 – vodicí tyče, 5 – rám kyvety, 6 – řízení krokových motorků, 7 – signál z fotosnímačů, 8 – řídicí obvod s jednočipovým mikropočítačem, 9 – rozměrové údaje



Obr. 2. Řez měřicí kyvetou a snímacím systémem; 1 – pohybový šroub, 2 – vodící tyče, 3 – fotosnímač, 4 – skleněné víko, 5 – teflonový rám kyvety, 6 – měřená fólie, 7 – skleněné dno, 8 – světelná dioda



Obr. 3. Vzorek fólie umístěný v drátěné klínce; 1 – vzorek fólie, 2 – koncová značka, 3 – drátěná mřížka, X – směr po obvodu rukávu polyethylenové fólie, Y – směr osy rukávu polyethylenové fólie (směr vyfukování)



Obr. 4. Upevnění značky na vzorek fólie; A – značka – čtvercový plíšek 10×10 mm (vlevo před upevněním na rameno vzorku, vpravo připevněná na vzorku), B – koncová část jednoho ramene vzorku fólie, jehož tvar je ukázán na obr. 3. Značka se nastříhne do hloubky 5 mm. Díly 2 a 3 se ohnou kolmo k dílu 1 a provléknou otvorem, nařezaným v rameni vzorku ve vzdálenosti 5 mm od konce. Díl 3 se pak ohne ve směru šipky, díly 2 směrem opačným

zajede do krajní polohy, uvolní dráhu pro pohyb druhého snímače v kolmém směru. Rychlost pohybu je $2 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$, takže přejetí celého měřicího pole jedním snímačem trvá 78 s a celková doba jednoho cyklu měření je 157 s.

Jednočipový mikropočítač zaznamenává pořadové číslo kroku, ve kterém se změnilo osvětlení fototranzistoru a při-

slušný údaj přepočtený na délkové jednotky vysílá jako sériový signál v normě RS232 k dalšímu zpracování v osobním počítači. Pro výsledné vyhodnocení je důležitý rozdíl mezi nejvzdálenějšími okraji fólie, resp. koncových značek na fólii. Případný malý posuv fólie nemá na výsledek měření vliv.

Přístroj je třeba umístit na vodorovnou podložku. Hladina kapaliny v nádobce musí být rovnoběžná s hranami měřicí cely. Mírný sklon aparatury (do 2°) však neovlivňuje výsledky měření. Měření je prováděno při teplotě místnosti nebo ve vzdušném termostatu.

Zkušební měření

Postup měření: Vzorek fólie opatřený koncovými značkami se v drátěné mřížce vloží do suché měřicí nádoby, zapne se měřicí systém a asi 5 minut jsou zaznamenávány rozměry suchého vzorku. Poté je měřicí cela naplněna kapalinou a měření probíhá až do ustálení signálu.

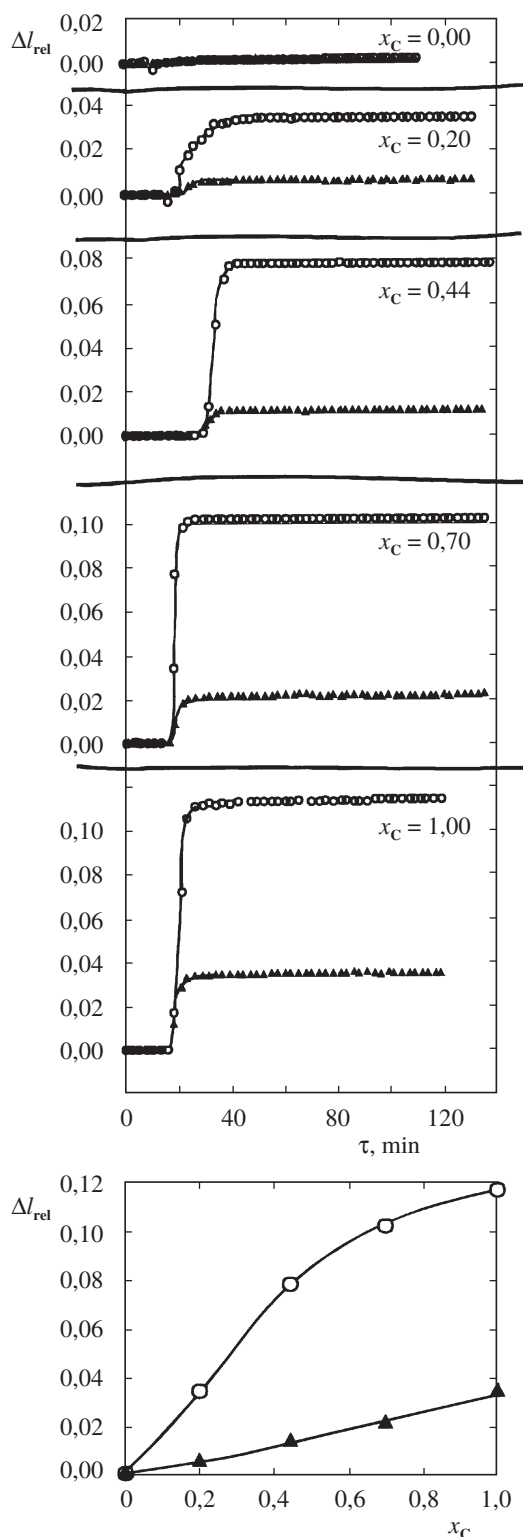
Protože přístroj umožňuje měřit rozměry ve dvou navzájem kolmých směrech, mohou měření na vzorcích vyřezaných z fólie postupně v různých směrech poskytnout informace o případné anizotropii materiálu.

Jako typicky anizotropní materiál byl zvolen nízkohustotní polyethylen (hustota $0,919 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) ve tvaru fólie o tloušťce 0,1 mm.

Izotropní chování (obr. 6) vykazovaly fólie připravené z impranilu DLH (40 % vodná disperze anionaktivního alifatického polyesterurethanu – fa Bayer AG) litím na skleněnou desku. Fólie měla tloušťku 0,225 mm, hustotu $1,1227 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Výsledky měření roztažnosti, vyjádřené relativním prodloužením, $\Delta l_{\text{rel}} = (l_o - l)/l_o$, jsou pro systém polyethylen v binárních směsích toluen + 1-butanol uvedeny na obr. 5, pro systém Impranil v binárních směsích toluen + cyklohexan na obr. 6. V obou případech je ukázána časová závislost relativního prodloužení i závislost relativního prodloužení na složení kapaliny, v níž vzorek botná, vyjádřeném molárním zlomkem.

Při zkušebních měřeních byla zjištěna reprodukovatelnost stanovení změny lineárních rozměrů 0,04 mm.



Obr. 5. Výsledky měření roztlačnosti polyethylenu v binárních směsích toluen + 1-butanol; nahoře: závislost relativního prodloužení Δl_{rel} na době trvání experimentu τ (min), dole: závislost relativního prodloužení Δl_{rel} na složení kapalné směsi, udané molárním zlomkem cyklohexanu (x_c), $\circ$ směr X, $\blacktriangle$ směr Y

Z údajů o změnách lineárních rozměrů lze získat za určitých předpokladů informace o objemovém bobtnání. Při testování přístroje byl vypočten objemový stupeň nabotnění ($Q_v = \Delta V/V_0$, kde $\Delta V = \Delta X \cdot \Delta Y \cdot \Delta Z$ je změna objemu vzorku, V_0 objem suchého vzorku) pro Impranil za předpokladu, že změna třetího rozměru ΔZ je stejná jako změna v měřených směrech X a Y. Pro polyethylen byla mikrometrickým šroubem změřena tloušťka vrstvy 10 fólií před a po nabotnění v kapalině.

Protože v literatuře nebyla nalezena podobná data, bylo bobtnání obou polymerů pro porovnání měřeno také metodou vážení a metodou měření úbytku kapaliny.

Metoda vážení. Při obvyklém postupu používaném v chemii polymerů je zvážen nejprve suchý polymer a pak, po vyjmutí z kapaliny a osušení, polymer nabotnalý. Reprodukovatelnost tohoto způsobu měření je však u tenkých fólií nedostatečná; proto byl vypracován tento postup vážení: do váženky, jejíž dno i vnitřní stěny byly vyloženy filtračním papírem, byl po vyjmutí z kapaliny umístěn kruhový vzorek nabotnalé fólie tak, aby se filtračního papíru dotýkal pouze hranami. Asi po jedné hodině, kdy papír odsál přebytečnou kapalinu (tato doba byla zjištěna opakovanými pokusy), byla váženka s fólií zvážena, pak byla fólie rychle vyjmuta a uzavřená váženka se zbylým obsahem znovu zvážena. Tento způsob umožnil stanovit množství sorbované kapaliny např. u systému polyethylen + toluen (systém s malým stupněm nabotnění) se střední odchylkou 3 %.

Objem kapaliny pohlcené polymerem byl měřen Dogatkinovým přístrojem^{1,5}. Naměřené hodnoty bylo při měření impranilových fólií nutno korigovat na množství kapaliny ulpívající v horních partiích přístroje. U polymerů s velkým stupněm nabotnění je toto množství proti objemu pohlcené kapaliny zanedbatelné. Pro polyethylenové fólie nebyl tento způsob použitelný, neboť slepé pokusy ukázaly, že korekce by byla o řád větší než úbytek kapaliny, způsobený sorpcí⁴.

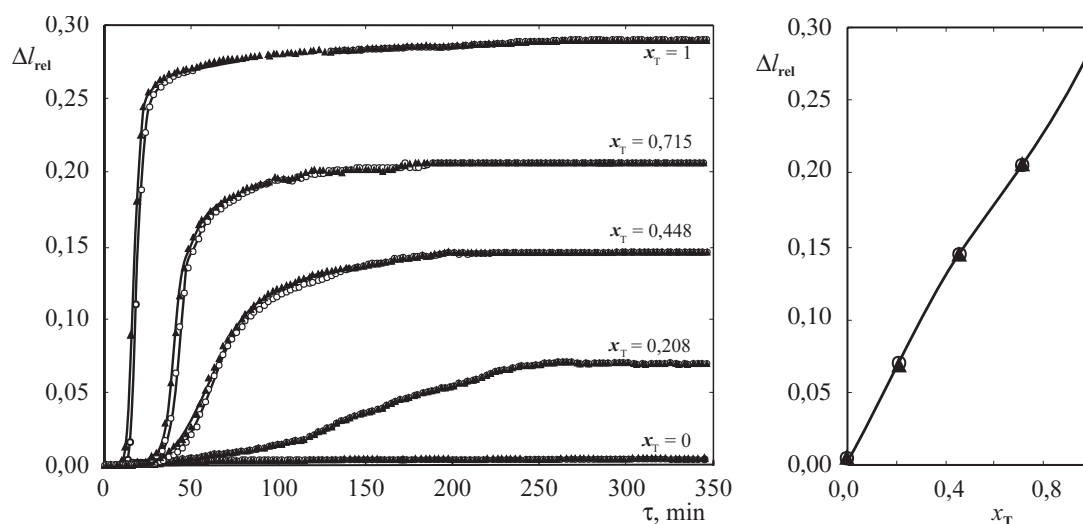
Aby bylo možno porovnat hodnoty naměřené různými metodami, byl Q_v , získaný ze změny lineárních rozměrů, přepočten na hmotnostní stupeň nabotnění:

$$Q_m = \frac{\Delta m}{m_0} = \frac{\Delta V \cdot \rho_k}{V_0 \cdot \rho_s}$$

kde Δm je změna hmotnosti vzorku v důsledku sorpce kapaliny, m_0 počáteční hmotnost suchého vzorku, ρ_k hustota kapaliny, ρ_s hustota suchého polymeru. Tento přepočet je možný pouze tehdy, je-li splněn předpoklad aditivity objemů. Pro systém Impranil + toluen se maximální stupeň nabotnění zjištěný ze změny rozměrů lišil od Q_m získaného vážením o +1,5 %, od Q_m zjištěného měřením objemu pohlcené kapaliny o –3 %. U systému polyethylen + toluen činil rozdíl mezi hodnotami Q_m ze změny rozměrů a vážením –6 %.

Závěr

Přístroj je vhodný ke sledování bobtnání polymerů ve tvaru tenkých fólií, zvláště pro anizotropní materiály. Údaje o změnách lineárních rozměrů mohou být za určitých předpokladů využity k výpočtu objemového stupně nabotnění. Ze záznamu lze také získat informace o kinetice bobtnání. Reprodukovatelnost



Obr. 6. Výsledky měření roztažnosti Impranilu DLH v binárních kapalných směsích toluen + cyklohexan; vlevo: závislost relativního prodloužení Δl_{rel} na době trvání experimentu τ (min), vpravo: závislost relativního prodloužení Δl_{rel} na složení kapalné směsi, udané molárním zlomkem toluenu (x_T), ○ směr X, ▲ směr Y

nost měření změny lineárních rozměrů je 0,04 mm, minimální chyba měření je 0,01 mm.

LITERATURA

1. Pouchlý J., Vavruš I.: *Fyzikální chemie koloidních soustav*. SNTL, Praha 1960.
2. Dušek K., Seidl J., Malinský J., Dušková D.: Chem. Prum. 11, 439 (1961).
3. Enneking L., Stephan W., Heintz A.: Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 97, 912 (1993)
4. Wojnarová I.: *Diplomová práce*. VŠCHT, Praha 1995.
5. Ulický L., Vavra J.: *Fyzikálna chémia, laboratorné cvičenia*. Alfa, Bratislava 1974.

T. Bartovský^a and L. Bartovská^b (^a*Institute of Physics and Measuring Techniques*, ^b*Department of Physical Chemistry, Prague Institute of Chemical Technology*): **An Apparatus for Continuous Measurement of Polymeric Foil Expansion in Liquids**

In the framework of the study of sorption properties of polymers used in membrane separation processes, an apparatus was designed for continuous measurements of polymer expansion. The apparatus was tested by measuring expansion of isotropic and anisotropic materials in aromatic, linear aliphatic, and alicyclic hydrocarbons, in alcohols, and in hydrocarbon and hydrocarbon – alcohol mixtures.